

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174810

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
4/62	Z			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-353603	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(22)出願日	平成3年(1991)12月13日	(72)発明者	大下 竜司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	古川 修弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	吉村 精司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松尾 智弘

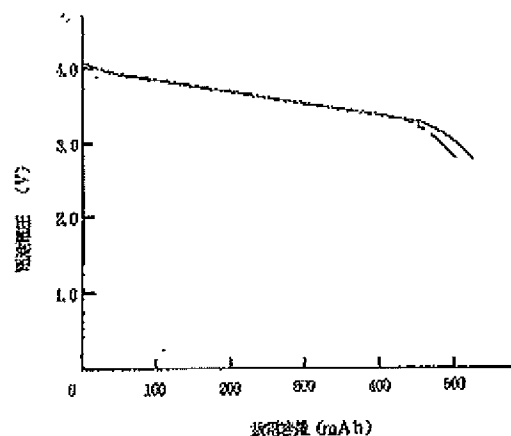
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極及び電池

(57)【要約】

【構成】 活物質と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤とからなる正極合剤を集電体に固着させてなる電池用電極であって、前記炭素粉末として界面活性剤を表面に吸着させた表面改質炭素粉末が使用されてなる。

【効果】 導電剤たる炭素粉末に界面活性剤を吸着させることにより、電極の電解液に対する濡れ性が改良されているので、優れた電池特性を発現する電池の作製が可能になる。



(2)

特開平5-174810

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤とからなる正極合剤を集電体に固着させてなる電池用電極であって、前記炭素粉末として界面活性剤を表面に吸着させた表面改質炭素粉末が使用されていることを特徴とする電池用電極。

【請求項2】前記表面改質炭素粉末が、前記炭素粉末100重量部に前記界面活性剤を10重量部未満の割合で吸着させてなるものである請求項1記載の電池用電極。

【請求項3】前記活物質が、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 MnO_2 、及び CuO よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物である請求項1記載の電池用電極。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の電池用電極を正極とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池用電極に係わり、詳しくは電池用電極の電解液に対する濡れ性（含液性）の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム電池などの非水系電池の正極の活物質としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、等の金属酸化物の粉末が使用されているが、金属酸化物は非導電性物質であるため、これに導電性を付与すべく導電剤が配合されて正極合剤として使用されている。

【0003】すなわち、非水系電池の正極は、先ず粉末状の活物質と、炭素粉末からなる導電剤とを、ブツ素樹脂等の結着剤と混練して正極合剤を作製し、次いでこの正極合剤を集電体（芯体）に圧延等の手段により固着させることにより作製されている。この種の電極の場合、電極反応は活物質と電解液との接触界面で起こるため、活物質の全表面のうち電解液と直接接触する部分（以下、「濡れ部」と称する）のみが電極反応に関与することとなる。すなわち、その電解液で濡れる部分の面積が活物質の有効表面積となる。

【0004】しかしながら、炭素粉末は水系、非水系電解液を問わず総じて電解液に対する濡れ性が良くない。かかる濡れ性の良くない炭素粉末をそのまま導電剤として配合すると、共存する活物質の濡れ性もまた良くないものとなる。而して、電池容量の小さい電池しか得難くなる。また、活物質の濡れ性が良くないと、正極における電極反応が活物質の表面の一部すなわち上記濡れ部で集中的に起こるようになり、濡れ部の活物質の劣化速度が速くなる。このため、二次電池用電極として使用した場合、サイクル特性の良くない電池しか得難くなる。

【0005】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、優れた電池特性を発現させ得る電池用電極及びそれを正極に用いてなる電

池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る電池用電極は、活物質と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤とからなる正極合剤を集電体に固着させてなる電池用電極であって、前記炭素粉末として界面活性剤を表面に吸着させた表面改質炭素粉末が使用されていることを特徴とする。

【0007】本発明に係る電池用電極は、たとえば非水系電解液リチウム電池の正極として好適に使用され得るものである。

【0008】本発明においては、導電剤たる炭素粉末として、界面活性剤を吸着させたものが用いられる。

【0009】炭素粉末としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチンブラックが例示される。これらの導電性粉末は一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0010】界面活性剤としては、炭素粉末の電解液に対する濡れ性を改良し得るものであれば特に制限されず、たとえば高級脂肪酸エステル、アルキル硫酸塩等の陰イオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第4アンモニウム塩等の陽イオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤など、種々の界面活性剤を使用することができる。なかでも、ポリエチレングリコールステアレート、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、高級脂肪酸ペンタエリスリトール又はそのモノ脂肪酸エステルが好適なものとして挙げられる。

【0011】炭素粉末の界面活性剤吸着量は、炭素粉末100重量部に対して10重量部未満が好ましく、0.5～6重量部の範囲がより好ましい。吸着量が10重量部以上であると、導電剤の添加量が相対的に減少し、正極合剤の導電性が低下して電池容量が低下するので好ましくない。

【0012】界面活性剤を炭素粉末に吸着させる方法としては、たとえば界面活性剤を水やアルコール類等の低沸点溶媒に分散又は溶解させた液に炭素粉末を浸漬した後、溶媒を蒸散させる方法が挙げられるが、炭素粉末に界面活性剤を有効に吸着させ得る方法であれば特に制限なく用いることができる。

【0013】界面活性剤を吸着させた炭素粉末は、活物質及びPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVdF（ポリニブ（ビニリデン））等の結着剤と混練して、正極合剤として使用される。

【0014】本発明における活物質としては、特に制限されないが、たとえば非水系電解液電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 MnO_2 、 CuO が例示される。これらの活物質は一種単独を用いてもよく、必要に応じ

(3)

特開平5-174810

3

て二種以上を併用してもよい。

【0015】

【作用】本発明に係る電池用電極は、導電剤として界面活性剤を吸着させた炭素粉末が使用されているので、正極の電解液に対する濡れ性が良好であり、電極反応における実効表面積が大きい。このため、正極における電極反応が活物質の表面で均一に行われるようになり、活物質の劣化速度が遅くなる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変えない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】（実施例1）本発明に係る電池用電極を正極とする円筒型の非水系電解液二次電池を作製した。

【正極の作製】炭酸コバルトと炭酸リチウムとをCo:Liの原子比1:1で混合した後、空気中で900°Cで20時間熱処理してLiCoO₂を得た。このようにして得た活物質としてのLiCoO₂に、導電剤としての表面改質炭素粉末と、結着剤としてのPTFEとを、重量比90:6:4の比率で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を無電体としてのアルミニウムの箔に圧延し、250°Cで2時間真空下で熱処理して正極を作製した。上記表面改質炭素粉末としては、アセチレンブラック100重量部に対してポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルを1重量部吸着させたものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電池BA2を作製した。

【0018】（負極の作製）400メッシュパスの黒鉛に、結着剤としてのPTFEを、重量比95:5の比率で混合し、無電体としてのアルミニウムの箔に圧延し、250°Cで2時間真空下で熱処理して、負極を作製した。

【0019】（非水系電解液の調製）エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積混合比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶かして非水系電解液を調製した。

【0020】（電池の作製）以上の正負両極及び非水系電解液を用いて円筒型の二次電池BA1（電池寸法：直径14.2mm、高さ50.0mm）を作製した。なお、ポリプロピレン製の微孔性薄膜をセパレータとして用いた。

【0021】図1は作製した電池BA1の断面図であり、同図に示す電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を隔離するセパレータ3、正極リード4、負極

4

リード5、正極外部端子6、負極7などからなる。正極1及び負極2は非水系電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0022】（実施例2）表面改質炭素粉末として、アセチレンブラック100重量部に対してポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルを1重量部吸着させたものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電池BA2を作製した。

【0023】（実施例3）表面改質炭素粉末として、アセチレンブラック100重量部に対して高級脂肪族ペンタエリスリトールを1重量部吸着させたものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電池BA3を作製した。

【0024】（比較例1）正極合剤の作製において界面活性剤を吸着させずに表面未改質のアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0025】図2は、本発明に係る電極を用いた電池BA1及び比較電池BC1の200mA（定電流放電）における初期放電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に放電容量（mAh）をとって表したグラフであり、同図より、本発明に係る電極を用いた電池BA1は比較電池BC1に比し、放電容量が大きいことが分かる。なお、放電は、2.75Vを放電終止電圧とした。

【0026】図3は、本発明に係る電極を用いた電池BA1及び比較電池BC1の200mA（定電流放電）におけるサイクル特性を、縦軸に電池の放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって表したグラフである。同図より、本発明に係る電極を用いた電池BA1は比較電池BC1に比し、サイクル特性に優れていることが分かる。なお、充放電は、2.75Vを放電終止電圧とし、4.1Vを充電終止電圧とした。

【0027】表1に、本発明に係る電極を用いた電池BA1～BA3及び比較電池BC1の500サイクル経過後の1サイクル当たりのサイクル劣化率（%/サイクル）を、まとめて示す。

【0028】

【表1】

(4)

特開平5-174810

5

6

	サイクル劣化率 (%/サイクル)
電池 B A 1	0.034
電池 B A 2	0.043
電池 B A 3	0.044
比較電池 B C 1	0.046

【0029】表1より、本発明に係る電極を用いた電池 B A 1～B A 3は、比較電池 B C 1に比し、いずれもサイクル劣化率が低くサイクル特性に優れていることが分かる。特に、界面活性剤としてポリオキシエチレングリコールステアレートを用いた電池 B A 1は、特に優れたサイクル特性を発現することが分かる。

【0030】(実施例4) ポリオキシエチレングリコールステアレートの吸着量の異なる6種の表面改質アセチレンブラックを作製し、実施例1と同様にして、電池 B A 4 (ポリオキシエチレングリコールステアレート吸着部数: 0.1)、電池 B A 5 (同吸着部数: 0.5)、電池 B A 6 (同吸着部数: 2.0)、電池 B A 7 (同吸着部数: 5.0)、電池 B A 8 (同吸着部数: 10.0)、電池 B A 9 (同吸着部数: 20.0) の6種の電池を作製した。

【0031】図4は、電池 B A 4～B A 9の各電池の初期の放電容量 (mAh) を縦軸に、また界面活性剤の吸着量 (重量部) を横軸によって表したグラフである。同グラフ中には、電池 B A 1及び比較電池 B C 1のデータも転記してある。同図より、界面活性剤の吸着量は、初期の放電容量を大きくするためには、アセチレンブラック100重量部に対して10重量部未満であることが好ましく、0.5～6重量部の範囲がより好ましいことが分かる。なお、他の炭素粉末や界面活性剤を使用した場合においても同様の結果が得られる。

【0032】叙上の実施例では本発明を非水系電解液二

次電池の正極に適用する場合の具体例について説明したが、電解液の水系、非水系、及び、電池の一次、二次は特に制限されない。

【0033】

【発明の効果】本発明に係る電極は、導電剤たる炭素粉末に界面活性剤を吸着させることにより、活物質の電解液に対する濡れ性が改良されているので、優れた電池特性を発現する電池の作製が可能になるなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電極を用いた電池の断面図である。

【図2】初期放電特性図である。

【図3】サイクル特性図である。

【図4】界面活性剤吸着量と放電容量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

B A 1 電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

4 正極リード

5 負極リード

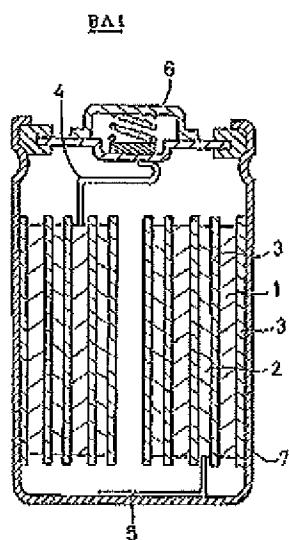
6 正極外部端子

7 負極缶

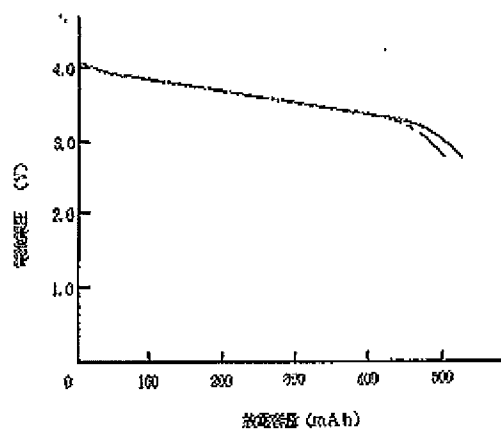
(5)

特開平5-174810

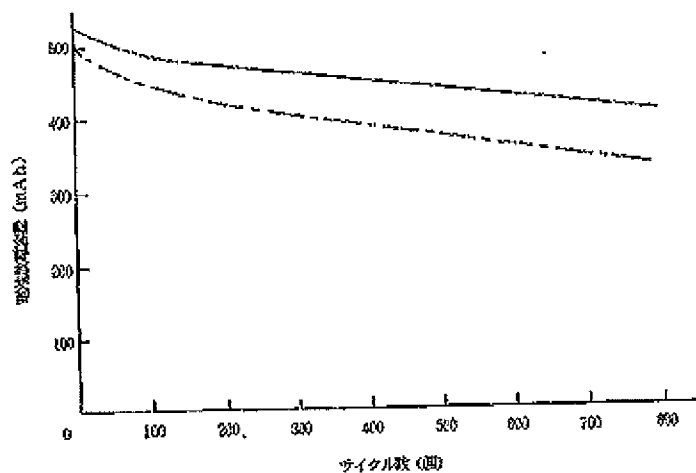
【図1】



【図2】



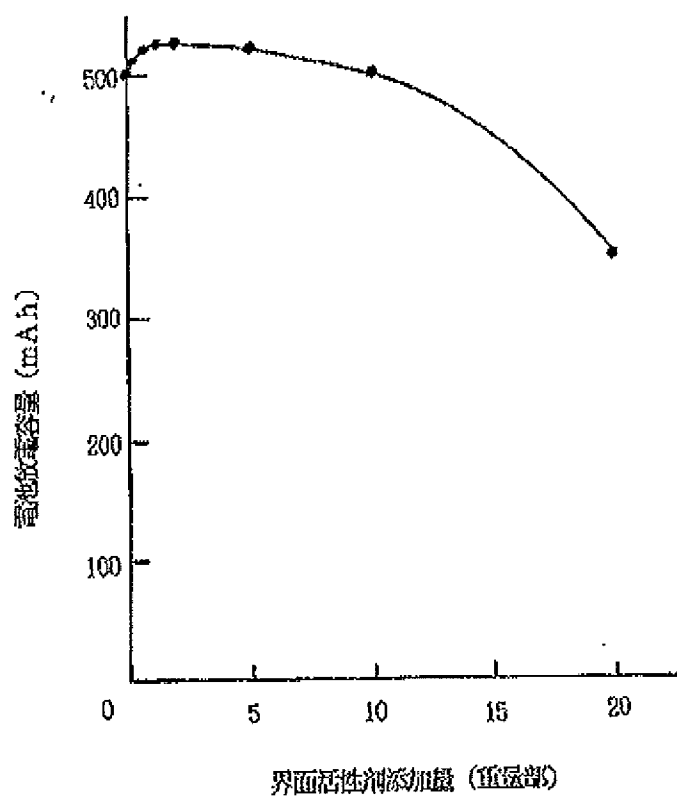
【図3】



(6)

特開平5-174810

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中根 育朗
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩志
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内